

5 #5

Docket No.: 49677-111

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re Application of

Akihisa HOSOE, et al

Serial No.: 10/073,270

Filed: February 13, 2002

For: ELECTROMAGNETIC WAVE ABSORBENT AND METHOD FOR  
PRODUCING MAGNETIC POWDER FOR THE SAME

:  
:  
:  
:  
:  
Group Art Unit: 1772

:  
:  
:  
Examiner:

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS

Honorable Commissioner for Patents and Trademarks  
Washington, D. C. 20231

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the  
following applications:

**Japanese Patent Application Number 2001-038974, Filed February 15, 2001**

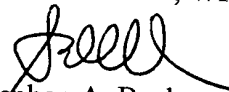
and

**Japanese Patent Application Number 2001-375991, Filed December 10, 2001**

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

  
Stephen A. Becker  
Registration No. 26,527

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202)756-8000 SAB:kjw  
Facsimile: (202)756-8087  
**Date: June 11, 2002**

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

49677-111 5  
AKIHISA Hosoe, et al  
February 13, 2002  
10/073,270

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年12月10日

出願番号

Application Number:

特願2001-375991

[ST.10/C]:

[JP2001-375991]

出願人

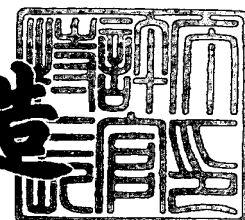
Applicant(s):

住友電気工業株式会社  
ソニー株式会社

2002年 3月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3016752

【書類名】 特許願

【整理番号】 101H0603

【提出日】 平成13年12月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05K 9/00  
H01Q 17/00  
H01F 1/20

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会  
社大阪製作所内

【氏名】 細江 晃久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会  
社大阪製作所内

【氏名】 新田 耕司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会  
社大阪製作所内

【氏名】 稲澤 信二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 岡山 克巳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 豊田 準一

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代表者】 岡山 紀男

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 安藤 国威

【代理人】

【識別番号】 100075155

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100087701

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-38974

【出願日】 平成13年 2月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010799

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716241

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電磁波吸収材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多数の磁性体粉末を、結合剤としての絶縁性の樹脂中に分散させた電磁波吸収材料であって、磁性体粉末として、

当該磁性体粉末の形状に対応する電極領域と、その周囲を囲む絶縁領域とをパターン形成しためっき金型を使用して、電極領域を陰極とする電気めっきにより、電極領域に選択的に、その形状に対応した平面形状を有する磁性材料の薄膜を析出させたのち、この薄膜をめっき金型からはく離することで製造された、各粉末間で平面形状が揃い、かつ各粉末間および同一粉末内で厚みが揃った扁平状のもの

を用いることを特徴とする電磁波吸収材料。

【請求項 2】

磁性体粉末を形成する磁性材料が、鉄の含有割合が 15～55 重量%の Ni - Fe 合金である請求項 1 記載の電磁波吸収材料。

【請求項 3】

磁性体粉末の平均結晶粒径が 100 nm 以下である請求項 1 記載の電磁波吸収材料。

【請求項 4】

多数の磁性体粉末を、結合剤としての絶縁性の樹脂中に分散させた電磁波吸収材料であって、磁性体粉末として、平均結晶粒径が 100 nm 以下である扁平状のものをを用いることを特徴とする電磁波吸収材料。

【請求項 5】

磁性体粉末が、当該磁性体粉末の形状に対応する電極領域と、その周囲を囲む絶縁領域とをパターン形成しためっき金型を使用して、電極領域を陰極とする電気めっきにより、電極領域に選択的に、その形状に対応した平面形状を有する磁性材料の薄膜を析出させたのち、この薄膜をめっき金型からはく離することで製造されたものである請求項 4 記載の電磁波吸収材料。

【請求項 6】

磁性体粉末が、

(a) Ni、Fe または Co のいずれか 1 種の金属、または

(b) 上記金属の少なくとも 1 種を含む、2 種以上の金属の合金

によって形成され、かつ P、S および C のうちの少なくとも 1 種を含有している  
請求項 5 記載の電磁波吸収材料。

【請求項 7】

磁性体粉末が、Ni、Fe および Co のうちの少なくとも 1 種を含む、2 種以上の金属を、電気めっきによって同時に析出させることで構成される合金によって形成されている請求項 5 記載の電磁波吸収材料。

【請求項 8】

合金が、鉄の含有割合が 15 ～ 55 重量%の Ni - Fe 合金である請求項 7 記載の電磁波吸収材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁性体粉末を、結合剤としての絶縁性の樹脂中に分散させた電磁波吸収材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

電子機器、通信装置等の機能を安定化させるべく、外乱となる装置外部からの電波や、あるいは装置内部から漏洩する電波等を吸収してノイズや電波障害を防止するために、電磁波吸収材料が用いられる。

電磁波吸収材料としては、例えばスピネル型フェライト焼結体や、六方晶系フェライト焼結体等の不定形状の磁性体粉末を、結合剤としての絶縁性の樹脂中に分散させた複合構造を有するものが実用化されている。

【0003】

電磁波吸収材料において、電磁波吸収特性に関与する材料パラメータとしては、高周波における複素誘電率と複素透磁率とがあるが、磁性体粉末を用いた電磁

波吸収材料では、複素透磁率  $\mu = \mu' - j\mu''$  の虚数成分である磁気損失項  $\mu''$  が電磁波吸収特性に関わっている。

スピネル型フェライト系の材料は、通常、図4(a)に示すような複素透磁率を有する。すなわち周波数  $f$  がある値以上になると、それまではほぼ一定であった透磁率  $\mu$  の実数成分  $\mu'$  が急激に低下し、それより少し高い周波数帯域にある共鳴周波数  $f_r$  において  $\mu''$  が極大値をとる。この  $\mu''$  の極大値が大きいほど、エネルギー損失が大きいと良好な電磁波吸収特性を示す。

【0004】

しかし図4(b)に見るようにスピネルフェライト系の材料は、共鳴を起こす周波数が高いほど（フェライトA<フェライトB<フェライトC）、 $\mu''$  の極大値が小さくなる傾向にあるため、特にGHz帯域のような高周波では高い透磁率が得られず、良好な電磁波吸収効果が期待できないという問題がある。

これは、図中二点鎖線の直線で示すスネークの限界といわれるもので、共鳴周波数と透磁率の積が一定である、式(1)：

【0005】

【数1】

$$f_r(\mu' - 1) = \frac{\gamma}{3\pi\mu_0} I_s \quad (1)$$

【0006】

〔式中  $f_r$  は共鳴周波数、 $\mu'$  は透磁率の実数成分、 $\gamma$  はジャイロ磁気定数、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $I_s$  は飽和磁化である。〕

で表される。

これに対し六方晶系フェライト焼結体は、面内の磁気異方性が小さいために透磁率が大きく、しかも面直方向に磁化を向けるためには異方性エネルギーが大きいことから、スピネル型フェライト焼結体よりも高い周波数で共鳴が起こる。

【0007】

すなわち六方晶系フェライト焼結体においては、共鳴周波数と透磁率の積が、式(2)：



【0008】

【数2】

$$f_r(\mu' - 1) = \frac{\gamma \cdot I_s}{3\pi\mu_0} \sqrt{\frac{H_{A2}}{H_{A1}}} \quad (2)$$

【0009】

〔式中  $f_r$  は共鳴周波数、 $\mu'$  は透磁率の実数成分、 $\gamma$  はジャイロ磁気定数、 $\mu_0$  は真空の透磁率、 $I_s$  は飽和磁化、 $H_{A1}$  は面内に磁気モーメントを向けるときの磁気異方性、 $H_{A2}$  は面直方向へ磁気モーメントを向けるときの磁気異方性である。〕

で表される。そして式中の  $H_{A2}/H_{A1}$  が1以上となるため、前記スネークの限界を超える高い周波数帯域まで、高い透磁率を維持することができる。

【0010】

しかし、六方晶系フェライトの飽和磁化はおよそ0.5 T程度であるため、上記の効果には限界があった。

本発明は、これまでよりもさらに高い周波数帯域まで高い透磁率を維持することができるため、例えばGHz帯域などの高周波数帯域で高い透磁率を示す磁性材料を具現化して、良好な電磁波吸収特性を示す新規な電磁波吸収材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段および発明の効果】

上記課題を解決するため、特開2001-60790号公報において、平面形状が円形でかつ厚みが一定である円盤状の磁性体粉末を用いることが提案された。その理論の詳細については上記公報に譲るが、要約すれば、金属軟磁性材料からなる円盤状の磁性体粉末においては、面内に磁気モーメントを向けるときの磁気異方性  $H_{A1}$  と、面直方向へ磁気モーメントを向けるときの磁気異方性  $H_{A2}$  との比  $H_{A2}/H_{A1}$  がこれまでよりも大きくなる。しかも金属軟磁性材料の飽和磁化は、六方晶系フェライトのそれに比べて著しく高い。したがって円盤状の磁性体粉

末は、これまでよりもさらに高周波数帯域まで高い透磁率を示すものとなることが予想される。

【0012】

しかし上記公報に記載の、水アトマイズ法によって形成した球状の原料粉末を、ボールミルなどを用いて機械的に粉碎、延伸ならびに引裂き加工することで、扁平に変形して製造される磁性体粉末は、原料である球状の原料粉末の粒径をほぼ一定に揃えたとしても、次工程で原料粉末に加わる粉碎、延伸および引裂加工の強度が個々の粉末ごとに異なるため、寸法、形状に大きなばらつきを生じる。

それゆえ、たとえ分級して大きさのある程度の範囲に揃えたとしても、とくにその平面形状と厚みの、各粉末間でのばらつきが大きい上、同一粉末内でも厚みが一定しないものとなる。そしてこれらのばらつきが大きいと、周波数特性が粉末間で平均化されることになる。すなわち周波数特性が、特定の周波数に対して鋭いピークを有するのではなく、幅広い周波数帯域に亘るブロードな分布を有するものとなり、特定の周波数に対する吸収効果が低下する。また形状が不規則であるため、樹脂中に分散させた際に、スペース的に無駄が生じやすい。このため高い電磁波吸収効果が得られない。

【0013】

また磁性体粉末の組織の面から見ると、金属系の軟磁性材料の中で最も良好な軟磁気特性を示すのはパーマロイと呼ばれるNi-Fe合金であり、この合金は、常温で非平衡状態である固溶体のときに最も高い特性を示す。しかしNi-Fe合金は、Ni<sub>3</sub>Feという軟磁気特性の低い金属間化合物が、常温で平衡状態にあるため、溶解、冷却というプロセスを経て製造する前記従来の磁性体粉末は、かかる金属間化合物を含有した組織になる。このため組織の面から見ても、高い電磁波吸収効果が得られない。

【0014】

また前記公報には、真空蒸着やスパッタリング法などの気相成長法で形成した磁性材料の薄膜を所定の寸法、形状に打ち抜き、もしくはエッチングする方法も記載されている。この方法によれば、各粉末間で平面形状が揃い、また各粉末間および同一粉末内で厚みが揃った磁性体粉末を製造できると考えられる。

しかし組織の面から見ると、打ち抜き法では加工組織が残留し、またエッチング法では腐食組織が残留する。このため磁性体粉末内で組織の乱れが生じ、軟磁気特性が低下するため、高い電磁波吸収効果が得られない。

【0015】

マスクパターンを用いた気相成長法によって、磁性材料の薄膜をあらかじめパターン形成すれば、組織の乱れの問題は解消する。

しかし、このようにしてパターン形成された薄膜は、その中心部ほど厚みが大きく、かつマスクパターンに近い周辺部ほど厚みが小さくなる傾向を示す。このため、同一粉末内で厚みが不均一になって電磁波吸収効果が低下する。

さらに気相成長法で形成した薄膜は、型からはく離するのが困難で、はく離の際の応力によって変形や破損を生じやすい。そして変形したり破損したりした粉末が混入すると、かかる粉末は周波数特性をばらつかせる原因となるため、特定周波数の電磁波に対する吸収効果がさらに低下する。

【0016】

しかも気相成長法で形成した薄膜を打ち抜くかあるいはエッチングする場合、並びにマスクパターンを用いてパターン形成する場合のいずれであっても、製造される磁性体粉末の収率は、使用原料の約30%程度に留まり、気相成長法に使用する装置のイニシャルコストが著しく高くつくことと相まって、製造コストが高くつくという問題もある。

そこで発明者は、磁性体粉末の製造方法についてさらに検討した結果、磁性体粉末の形状に対応する電極領域と、その周囲を囲む絶縁領域とをパターン形成しためっき金型を使用して、電気めっきにより、電極領域に選択的に析出させた磁性材料の薄膜をはく離して磁性体粉末を製造することを見出した。

【0017】

すなわち請求項1記載の発明は、多数の磁性体粉末を、結合剤としての絶縁性の樹脂中に分散させた電磁波吸収材料であって、磁性体粉末として、

当該磁性体粉末の形状に対応する電極領域と、その周囲を囲む絶縁領域とをパターン形成しためっき金型を使用して、電極領域を陰極とする電気めっきにより、電極領域に選択的に、その形状に対応した平面形状を有する磁性材料の薄膜を

析出させたのち、この薄膜をめっき金型からはく離することで製造された、各粉末間で平面形状が揃い、かつ各粉末間および同一粉末内で厚みが揃った扁平状のもの

を用いることを特徴とする電磁波吸収材料である。

【0018】

かかる請求項1の電磁波吸収材料において使用される磁性体粉末は、上記のように電気めっきにより、めっき金型の電極領域の形状に応じた平面形状に形成されることで、各粉末間での平面形状が揃ったものとなる。たとえばその面積で表して±10%のばらつきの範囲で、平面形状を描えることができる。

また電気めっきによれば、磁性材料の薄膜は、電極領域上にほぼ均一の厚みに析出する。しかも電気めっきでは、通電時間、電流密度等の条件を調整することで、磁性材料の薄膜の膜厚を厳密に制御できる。このため磁性体粉末は、各粉末間および同一粉末内で厚みも揃ったものとなる。たとえば各粉末間で±15%、同一粉末内で±10%のばらつきの範囲で、厚みを揃えることが可能である。

【0019】

しかも電気めっきで形成される薄膜は、気相成長法による薄膜に比べて容易に、めっき金型からはく離できるため変形や破損も生じにくい。したがって磁性体粉末は、その周波数特性が、特定の周波数に対して尖鋭なピークを有するものとなる上、樹脂中に分散させた際にスペース的に無駄が生じることもない。

一方、組織の面から見ると、電気めっきによって形成される磁性材料の薄膜は、例えばNi-Fe合金の場合、前記のように最も高い特性を示す固溶体の状態を呈する。しかもあらかじめパターン形成されるため、打ち抜きやエッチングによる組織の乱れを生じることもない。

【0020】

したがって上記磁性体粉末を使用した請求項1の電磁波吸収材料は、従来に比べて特定周波数帯域の電磁波を選択的かつ効率的に、強く吸収する効果に優れたものとなる。

またとくにNi-Fe合金などにおいて透磁率が高くなる条件としては、上述した、NiとFeとが固溶状態を呈することの他に、金属組織に、内部歪みなど

の格子欠陥がないこともあげられる。

【0021】

そこで発明者は次に、格子欠陥を減じてさらに高い透磁率を達成すべく、電気めっき法で製造した磁性体粉末を熱処理することを検討した。そして熱処理の温度条件を種々違えて試験を行ったが、その結果は、予想に反して高温で熱処理するほど、高周波帯域での透磁率が低下するというものであった。

この原因について調査したところ、特に300℃以上で熱処理した際に、結晶粒の粗大化が進行することが判明した。すなわち磁性体粉末を形成する金属軟磁性材料の平均結晶粒径は、熱処理なしでは100nm以下であるが、300℃×60分で300nm程度まで、また600℃×60分では2800nmまで粗大化していた。

【0022】

そしてこのことから、扁平状の磁性体粉末では、金属軟磁性材料の平均結晶粒径を小さくするほど、磁気損失項 $\mu''$ を大きくできることがわかった。

この理由について、発明者は次のように考えている。

前記特開2001-60790号公報に示されるように、 $H_{A2}/H_{A1}$ が大きな値をとれば高周波帯域での $\mu''$ が高くなる。

このうち $H_{A2}$ は磁性体粉末の形状により決定されるので、同じ形状で高周波帯域での $\mu''$ を現状よりもさらに高くするためには、面内に磁気モーメントを向けるときの磁気異方性 $H_{A1}$ を小さくすればよい。

【0023】

金属軟磁性材料からなる扁平状の磁性体粉末の場合、 $H_{A1}$ すなわち結晶磁気異方性を小さくするためには、結晶粒を微細化して結晶粒径を小さくすればよい。

結晶粒が微細化されると、結晶配列の乱れである結晶粒界の体積比率が高くなり、全体としてみた場合の結晶磁気異方性が小さくなる結果、 $H_{A2}/H_{A1}$ がこれまでよりも大きな値をとり、高周波帯域での $\mu''$ が高くなる。

そこで発明者は、平均結晶粒径の範囲についてさらに検討した結果、平均結晶粒径が100μm以下であればよいことを見出した。

【0024】

したがって請求項4記載の発明は、多数の磁性体粉末を、結合剤としての絶縁性の樹脂中に分散させた電磁波吸収材料であって、磁性体粉末として、平均結晶粒径が100nm以下である扁平状のものをを用いることを特徴とする電磁波吸収材料である。

なお本明細書では、例えば磁性体粉末と樹脂とを加熱下で溶融、混練などして電磁波吸収材料を製造する際や、あるいは製造した電磁波吸収材料を、熱成形などによって所定の形状に成形する際などの熱履歴による変化を考慮して、磁性体粉末を樹脂中に分散させた電磁波吸収材料を製造直後の段階での、結晶粒径の平均値をもって平均結晶粒径とすることとする。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を説明する。

##### 〔磁性体粉末（その1）〕

請求項1記載の発明において使用される磁性体粉末は、前記のようにその平面形状に対応する形状の電極領域と、その周囲を囲む絶縁領域とをパターン形成しためっき金型を使用して、電気めっきにより、電極領域に選択的に析出させた磁性材料の薄膜を、型からはく離することによって製造される。そして各粉末間で平面形状が揃い、かつ各粉末間および同一粉末内で厚みが揃ったものとなる。またこの磁性体粉末は、前記のように組織の面から見ても優れた特性を有している。

#### 【0026】

かかる磁性体粉末を形成するための磁性材料としては、電気めっきによる薄膜化が可能な種々の、金属系の軟磁性材料があげられる。

但し、前記のようにNi-Fe合金が、金属系の軟磁性材料の中で最も良好な軟磁気特性を示すため、好適に使用される。中でもFeの含有割合が15～55重量%のNi-Fe合金が好ましく、その中でも合金組成に起因する結晶磁気異方性定数Kを特に小さくすることができる、Feの含有割合が17～23重量%のNi-Fe合金がより好ましく使用される。Ni-Fe合金におけるFeの含有割合を調整するには、電気めっきに使用するめっき液中の、NiとFeのイオ

ン比率を調整すればよい。またこの調整方法によれば、合金組成を種々変化させることで、結晶磁気異方性定数Kを任意の値に設定することも可能である。そしてこれにより、吸収の標的とする電磁波の周波数を、任意の値に変化させることもできる。

## 【0027】

磁性体粉末の平面形状や、あるいは厚み、アスペクト比などのディメンジョンについても、吸収の標的とする電磁波の周波数に応じて適宜、設定できるが、その平面形状は、磁化分布による反磁界の影響を最小限にとどめて、形状異方性による磁気共鳴周波数のばらつきを抑えるためには円形や楕円形などの角のない形状、もしくは正多角形状などが好ましく、とくに前記のように円形が好ましい。

また磁性体粉末の厚みは、導電率、透磁率、および周波数に依存するスキンドープス以下であるのが好ましい。スキンドープス以上の厚みは、電磁波吸収に対して有効に機能しないためスペース的に無駄となる。スキンドープスは $\sigma / (\mu \cdot f)$

〔式中 $\sigma$ は導電率、 $\mu$ は透磁率、 $f$ は周波数である。〕に比例する。

## 【0028】

さらに磁性体粉末のアスペクト比（直径／厚み）は、10～200であるのが好ましい。アスペクト比が10未満では、前述した $H_{A2}$ を大きくする効果が不十分になるおそれがある。またアスペクト比が200を超える場合には、磁性体粉末の直径が大きくなるため、金属としての、電気抵抗が低く電磁波を反射しやすいという性質が強くなって、電磁波の吸収効率が低下するおそれがある。

なおここでいう直径とは、平面形状が円形である円盤状の磁性体粉末の場合は、そのまま円の直径を指す。また楕円形や正多角形状その他の、円形以外の平面形状を有する磁性体粉末の場合は、その平面形状から求められる面積と一致する面積を有する円の直径を指す。

## 【0029】

また磁性体粉末の平均結晶粒径は、請求項4記載の発明の場合と同様に100nm以下であるのが好ましい。この理由は先に述べたとおりである。

## 〔磁性体粉末の製造〕

上記磁性体粉末を電気めっきにより製造するに際しては、まずフォトリソグラ

フ法を用いて、下記の手順で、磁性体粉末の平面形状に対応する電極領域と、その周囲を囲む絶縁領域とをパターン形成しためっき金型を作製する。

#### 【 0 0 3 0 】

すなわちまず図 1 (a)に示すように、金属板 1 の表面にレジスト層 2 を形成する。レジスト層 2 のもとになるレジスト材料にはポジ型とネガ型とがあるが、このいずれを採用しても良い。ポジ型のレジスト材料は、紫外線などの光を照射した部分が現像剤によって溶解するが、その他の部分は溶解しないものであり、ネガ型のレジスト材料は、逆に紫外線などの光を照射した部分が硬化して、現像剤によって溶解しなくなるが、その他の部分が溶解するものである。この例ではポジ型のレジスト材料を使用している。

#### 【 0 0 3 1 】

次に、図 1 (b)に示すようにレジスト層 2 の上に、前記電極領域と絶縁領域とに対応したパターンを有するフォトマスク 3 を重ね合わせた状態で、紫外線などの光 h $\nu$  を照射する。この例の場合、上記のようにレジスト層 2 をポジ型のレジスト材料で形成しているので、フォトマスク 3 としては、電極領域に対応する部分が透光性、その周囲の絶縁領域に対応する部分が遮光性を有するものを使用する。また光の散乱によるパターンのボケなどを防止するために、光 h $\nu$  としては平行光を用いる。

#### 【 0 0 3 2 】

次に、レジスト材料に対応した現像剤でもってレジスト層 2 を現像すると、当該レジスト層 2 のうち、前記のようにフォトマスク 3 の形状に対応して光を選択的に照射した部分が現像剤によって溶解して除去されることで、その下の金属板 1 の表面が露出される。そして図 1 (c)に示すように、かかる金属板 1 の表面が露出した部分が、磁性体粉末の平面形状（図の場合は円形）に対応する電極領域 1 0 … とされる。それとともに、除去されずに残ったレジスト層 2 の表面が、上記電極領域 1 0 … の周囲を囲む絶縁領域 2 0 とされて、めっき金型 M が作製される。

#### 【 0 0 3 3 】

このめっき金型 M は、電極領域 1 0 … の形状と寸法とが、上記のようにフォト



リソグラフ法によって極めて高精度に規定される。このため、製造される磁性体粉末の平面形状を、これまでにない高精度で揃えることができる。

上記めっき金型Mのうち金属板1は種々の金属によって形成できる。但し金属板1は、電極領域10…に電気めっきする磁性材料の種類、およびめっき液の組成などに応じて、形成された薄膜をはく離しやすく、かつ電極領域10…がめっき液によって侵食されないように、安定で、できればめっきする磁性材料の元素よりイオン化傾向の小さい金属によって形成するのが好ましい。

#### 【0034】

金属板1の表面には、薄膜をはく離しやすくする離型層を設けてもよい。離型層としては、例えば酸化膜、金属化合物膜、黒鉛粉塗布被膜などがあげられる。また、例えば金属を圧延、熱処理などした際に形成される不働態被膜を利用することもできる。また、必要に応じて化学的あるいは電気化学的に不働態被膜を形成して離型層としてもよい。かかる不働態被膜の例としては、電鍍用として形成用の薬剤が市販されているチアゾール系化合物の被膜などが挙げられる。

#### 【0035】

次に、このめっき金型Mのうち金属板1を、図示しない電源の陰極に接続するとともに、電源の陽極には、これも図示しない対極を接続する。そしてめっき金型Mと対極とを、前述した磁性材料の薄膜を形成するために処方されためっき液に浸漬して電気めっきを行う。

そうすると、図1(d)に示すようにめっき金型Mの電極領域10…に選択的に、Ni-Fe合金等の磁性材料が析出して、当該電極領域10の形状に対応した、多数の微小な薄膜40…が形成される。

#### 【0036】

次に、図1(e)に示すようにレジスト層2を除去する。レジスト層2を除去するには、レジスト材料の種類にもよるが、例えば苛性ソーダ水溶液、アセトンなどが使用される。

そして、図1(f)に示すように薄膜40…を、例えば図示しない回転ブラシでこする、あるいはゴムローラなどをあててこすり取るなどして金属板1の表面からはく離すると、多数の微小な磁性体粉末4…が製造される。

〔磁性体粉末（その2）〕

請求項4記載の発明において使用される磁性体粉末は、先に述べたように金属軟磁性材料からなり、平均結晶粒径が100nm以下である扁平状のものである。

【0037】

平均結晶粒径が上記の範囲に限定される理由は、先述のとおりである。なお電磁波吸収材料の、高周波帯域での $\mu''$ をより高くするためには、平均結晶粒径は50nm以下であるのが好ましい。

また平均結晶粒径は、10nm以上であるのが好ましい。平均結晶粒径がこの範囲未満では磁性体粉末が脆くなって、樹脂と混合する際などに割れやすくなるおそれがある。

【0038】

磁性体粉末は、先の、請求項1記載の発明の場合と同様に円形、楕円形、正多角形などの平面形状を備えた扁平状に形成するのが好ましい。その好適なディメンジョン、すなわち厚みやアスペクト比なども先の場合と同様である。

磁性体粉末を形成する金属軟磁性材料としては、例えば

(a) Ni、FeまたはCoのいずれか1種の金属、もしくは

(b) 上記金属の少なくとも1種を含む、2種以上の金属の合金

などが挙げられる。また(b)の合金としては、Ni、FeまたはCoのうち2種ないしは3種の金属のみからなる合金と、Ni、FeまたはCoのうち1～3種の金属とその他の金属との合金とがあげられる。

【0039】

特にNi-Fe合金が、金属軟磁性材料の中で最も良好な軟磁気特性を示すため、本発明でも好適に使用される。

またNi-Fe合金としては、Feの含有割合が15～55重量%のものが好ましく、その中でも合金組成に起因する結晶磁気異方性定数Kを特に小さくできる、Feの含有割合が17～23重量%のNi-Fe合金が最も好適に使用される。

〔磁性体粉末の製造〕

上記磁性体粉末は、先に述べたように電気めっき法によって製造するのが好ましい。

#### 【0040】

すなわちその平面形状に対応する電極領域と、この電極領域の周囲を囲む絶縁領域とをパターン形成しためっき金型を使用して、電極領域を陰極とする電気めっきにより、当該電極領域に選択的に、磁性材料の薄膜を析出させたのち、この薄膜をめっき金型からはく離することによって、磁性体粉末が製造される。

この際、めっき液中に、結晶粒の大きさをコントロールするための有機物添加剤を加えることによって、平均結晶粒径を前記の範囲に調整することができる。

#### 【0041】

すなわち有機物添加剤は、電気めっきによる薄膜の析出反応中に分解して結晶成長点に吸着することで、結晶粒の、それ以上の成長を抑制する働きをする。このため結晶粒径を小さくすることができる。

かかる有機物添加剤としては、通常のめっきにおいてめっき膜に光沢を付与するために使用する第1光沢剤および第2光沢剤があげられる。

このうち第1光沢剤としては、その構造の中に $=C-SO_2-$ を含み、かつスルホン酸、スルホン酸塩、スルフィン酸、スルホンアミド、スルホンイミドの形になっている有機化合物があげられ、とくに1, 5-ナフタレンジスルホン酸ナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸ナトリウム、サッカリン（オルソベンゼンスルホンイミド）、パラトルエンスルホンアミド等が好適に使用される。

#### 【0042】

また第2光沢剤としては、例えば2-ブチン-1, 4-ジオール、プロパギルアルコール、クマリン、エチレンシアノヒドリン等があげられる。

これらはそれぞれ1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することでもできる。ただし光沢付与の目的であれば、第1光沢剤と第2光沢剤とを併用するのが好ましいが、本発明のように結晶粒径を制御する目的では、第1および第2光沢剤のうち的一方のみを1種単独で、あるいは2種以上併用するだけでもよい。

#### 【0043】

有機物添加剤を添加した場合は、磁性体粉末中に、当該添加剤起源の微量の元素、例えばP、S、Cなどが含まれる。ただしその量は、合計でもおよそ0.5重量%程度であるため、磁気特性を大きく損ねるおそれはない。

また、例えば磁性体粉末が2種以上の金属の合金にて形成される場合は、前記電気めっきにより、かかる2種以上の金属を同時に析出させることによって、平均結晶粒径を前記の範囲に調整することができる。例えば前記Ni-Fe合金などがその典型例である。

#### 【0044】

合金としては、上記Ni-Fe合金などの、Ni、FeまたはCoのうち2種ないしは3種の金属のみからなる合金の他、Ni、FeまたはCoのうち1~3種の金属と、これらの金属と合金を形成するためだけに用いるその他の金属との合金でも同様の効果が得られる。ただしこの際には、製造される磁性体粉末の磁気特性に鑑みて、他の金属を選択するのが好ましい。

このように電気めっき法によれば、平均結晶粒径が100nm以下である扁平状の磁性体粉末を、比較的容易に製造することができる。

#### 【0045】

しかし磁性体粉末の製造方法は、電気めっき法に限られるものではない。

通常よく行われる結晶粒微細化法（冷間圧延、急冷凝固など）で得られる結晶粒径は、現在のところ、小さくても1 $\mu$ m程度である。しかし近年、結晶粒の微細化について種々の手法が検討されており、これらの手法の中で、扁平状の磁性体粉末に適用できるものがあれば同様の効果が期待できる。

また先に述べた、水アトマイズしてできた球状粉末を扁平に変形して得られる磁性体粉末の平均結晶粒径は200~500nmであり、本発明の観点からすれば十分に微細であるとは言い難い。しかし今後、これら粉末に対しても結晶粒を微細化する技術が開発されれば、高周波透磁率の向上が期待できる。

#### 【0046】

また真空蒸着やスパッタリング法などの気相成長法において、蒸着速度を速くしたり、磁性体粉末の元になる薄膜を蒸着するベースを冷却したりすれば、結晶粒をある程度、微細化できることが考えられ、この知見をもとに結晶粒径を前記

の範囲内に調整する手法が開発されれば、やはり同様の効果が期待できる。

#### 〔樹脂〕

上記いずれかの磁性体粉末とともに電磁波吸収材料を構成する樹脂としては、結合剤として機能しうる絶縁性の樹脂がいずれも使用可能である。特に結合剤としての機能、および絶縁性と、電磁波吸収材料を種々の形状に成形するための成形性とを併せ考慮すると、例えばアクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合樹脂（ABS）、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂などのスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂などのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンなどオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等の熱可塑性樹脂が、好適なものとして挙げられる。

#### 〔電磁波吸収材料〕

電磁波吸収材料は、磁性体粉末を樹脂中に分散させることで製造される。

#### 【0047】

具体的には、両者を所定の割合で配合し、加熱して樹脂を軟化もしくは溶融させた状態で混練した後、例えば押出成型によってシート状等の所定の形状に成型するなどして電磁波吸収材料が製造される。

混練および成型の作業時には、熱履歴による結晶粒径の増大を極力防止するために、樹脂の軟化もしくは溶融温度以上のできるだけ低い温度で、なおかつ短時間で作業を行うのが好ましい。その具体的な条件としては、前述したように300℃×60分間の加熱で結晶粒の粗大化が急速に進行することから、混練の温度は200℃以下、混練の時間は60分以内とするのが好ましい。

#### 【0048】

また、例えば押出成型する際には、上記の条件による混練を押出成形機内で行ったのち、直ちに押出成型するのが好ましい。

かくして製造された電磁波吸収材料における、磁性体粉末の占積率は15～50体積%であるのが好ましい。

占積率が15体積%未満では、十分な電磁波吸収効果が得られないおそれがある。逆に占積率が50%を超える場合には、相対的に、結合剤としての樹脂の割

合が減少して、電磁波吸収材料の強度や成形性などが低下するおそれがある。

【0049】

【実施例】

以下に本発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

実施例1

〈めっき金型の作製〉

前述したフォトリソグラフ法を用いた製造方法によって、金属板1としてのステンレス鋼板を加工して、図1(c)に示す、電極領域10が円形のめっき金型Mを作製した。

【0050】

すなわちまず、上記ステンレス鋼板の片面に、ポジ型のレジスト材料を3 $\mu$ m以上の厚みに塗布してレジスト層2を形成した。次にこのレジスト層2を、フォトマスク3を用いて紫外線によって露光したのち、レジスト材料に対応した専用の現像剤で現像した。そしてこの現像によって、金属板1の表面が、磁性体粉末の形状に対応した直径20 $\mu$ mの円形に露出されて多数の電極領域10…とされ、またその周囲が、除去されずに残ったレジスト層2の表面である絶縁領域20で囲まれためっき金型Mを作製した。

【0051】

〈磁性体粉末の製造〉

上記めっき金型Mを使用して、下記の工程により、磁性体粉末4としての円盤状のNi-Fe合金粉末を多数、製造した。

まずめっき液としては、下記の組成を有するめっき液を調製した。

(成分)	(濃度)
硫酸ニッケル6水和物	100 g/L
塩化ニッケル6水和物	60 g/L
ホウ酸	30 g/L
硫酸鉄7水和物	8 g/L
グルコン酸ナトリウム	20 g/L
サッカリン	4 g/L

次に、上記めっき液をめっき槽内に注入し、液のpHを3、浴温を60℃に調整した状態で、窒素ガスをバブリングしながら、めっき金型Mと対極とをめっき液に浸漬した。対極には、ニッケルチップと鉄チップとを充てんしたチタン製のアノードケースを用いた。

#### 【0052】

そして電流密度 $10\text{ A/dm}^2$ の条件で電気めっきを行い、めっき金型Mの、電極領域10…の表面に、磁性材料の薄膜40としてのNi-Fe合金薄膜を形成した。

次いで、めっき金型Mをめっき槽から取り出し、まずアセトンで洗浄してレジスト層2を除去したのち、電極領域10…に形成された薄膜40をはく離して、磁性体粉末4としてのNi-Fe合金粉末を回収した。

#### 【0053】

回収したNi-Fe合金粉末は、電極領域10…の平面形状に対応した、直径 $20\mu\text{m}$ 、厚み $0.5\mu\text{m}$ の円盤状で、しかも平面形状と厚みが揃っていた。またその合金組成は、Feの含有割合が20重量%、Sの含有割合が0.02重量%、Cの含有割合が0.01重量%であった。

#### 〈電磁波吸収材料〉

上記磁性体粉末と、樹脂としての塩素化ポリエチレンとを、磁性体粉末の占積率が35体積%となるように配合し、150℃で30分間、溶融、混練したのち直ちに押出成形して、厚み2mmのシートを製造した。

#### 【0054】

製造したシート中に含まれる磁性体粉末を取り出して、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡によって観察したところ、平均結晶粒径は30nmであることが確認された。

#### 比較例1

アトマイズ法によって得た、Feの含有割合が20重量%のNi-Fe合金粉末を、アトライタを用いて機械的に粉碎、延伸並びに引裂加工して、直径5~100 $\mu\text{m}$ （平均径 $20\mu\text{m}$ ）、厚み $0.5\mu\text{m}$ の扁平フレーク状の磁性体粉末を製造した。

## 【 0 0 5 5 】

そしてこの磁性体粉末を使用したこと以外は実施例 1 と同様に、押出成形により、厚み 2 mm のシートを製造した。

製造したシート中に含まれる磁性体粉末を取り出して、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡によって観察したところ、平均結晶粒径は  $2.0 \mu\text{m}$  であった。

## 比較例 2

Fe の含有割合が 20 重量% の Ni - Fe 合金をターゲットにして、基材上に、厚み  $0.5 \mu\text{m}$  の Ni - Fe 合金薄膜を形成した。次に、この薄膜の表面にレジスト層を形成し、フォトリソグラフ法によって、直径  $20 \mu\text{m}$  の円を多数、パターンニングしてマスクパターンを形成したのち、Ni - Fe 合金薄膜の不要部分をエッチング除去した。そして基材からはく離して、直径  $20 \mu\text{m}$ 、厚み  $0.5 \mu\text{m}$  の円盤状で、直径と厚みが揃った磁性体粉末を製造した。

## 【 0 0 5 6 】

そしてこの磁性体粉末を使用したこと以外は実施例 1 と同様に、押出成形により、厚み 2 mm のシートを製造した。

製造したシート中に含まれる磁性体粉末を取り出して、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡によって観察したところ、平均結晶粒径は  $1.0 \mu\text{m}$  であった。

上記実施例 1、並びに比較例 1、2 で得たシートの、周波数と磁気損失項  $\mu''$  との関係、ネットワークアナライザーを用いた同軸導波管法によって測定した。結果を図 2 に示す。

## 【 0 0 5 7 】

図より、実施例 1 は比較例 1、2 に比べて、特定の周波数に対して鋭いピークを有する上、このピークの磁気損失項  $\mu''$  が大きく、良好な電磁波吸収を起こすことが確認された。

## 比較例 3

実施例 1 で製造した磁性体粉末を、 $300^\circ\text{C}$  で 60 分間熱処理した後、実施例 1 と同様に厚み 2 mm のシートを製造した。



【0058】

製造したシート中に含まれる磁性体粉末を取り出して、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡によって観察したところ、平均結晶粒径は320nmであることが確認された。

上記実施例1、並びに比較例3で得たシートの、周波数と磁気損失項 $\mu''$ との関係を、ネットワークアナライザーを用いた同軸導波管法によって測定した。結果を図3に示す。

【0059】

図より、実施例1は比較例3に比べて、特定の周波数に対するのピークの $\mu''$ がおよそ1.5倍大きく、良好な電磁波吸収を起こすことが確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】

同図(a)～(f)はそれぞれ、本発明の電磁波吸収材料に含まれる磁性体粉末を電気めっき法によって製造するためのめっき金型を作製する工程、および作製しためっき金型を用いて磁性体粉末を製造する工程を示す断面図である。

【図2】

本発明の実施例1、比較例1、2で製造した電磁波吸収材料からなるシートにおける、周波数と磁気損失項 $\mu''$ との関係を示すグラフである。

【図3】

本発明の実施例1、比較例3で製造した電磁波吸収材料からなるシートにおける、周波数と磁気損失項 $\mu''$ との関係を示すグラフである。

【図4】

同図(a)は、従来のスピネル型フェライト系の材料における、周波数と複素透磁率 $\mu$ との関係を示すグラフ、同図(b)は、スピネル型フェライト系の材料の相違による、電磁波吸収特性の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

M めっき金型

10 電極領域

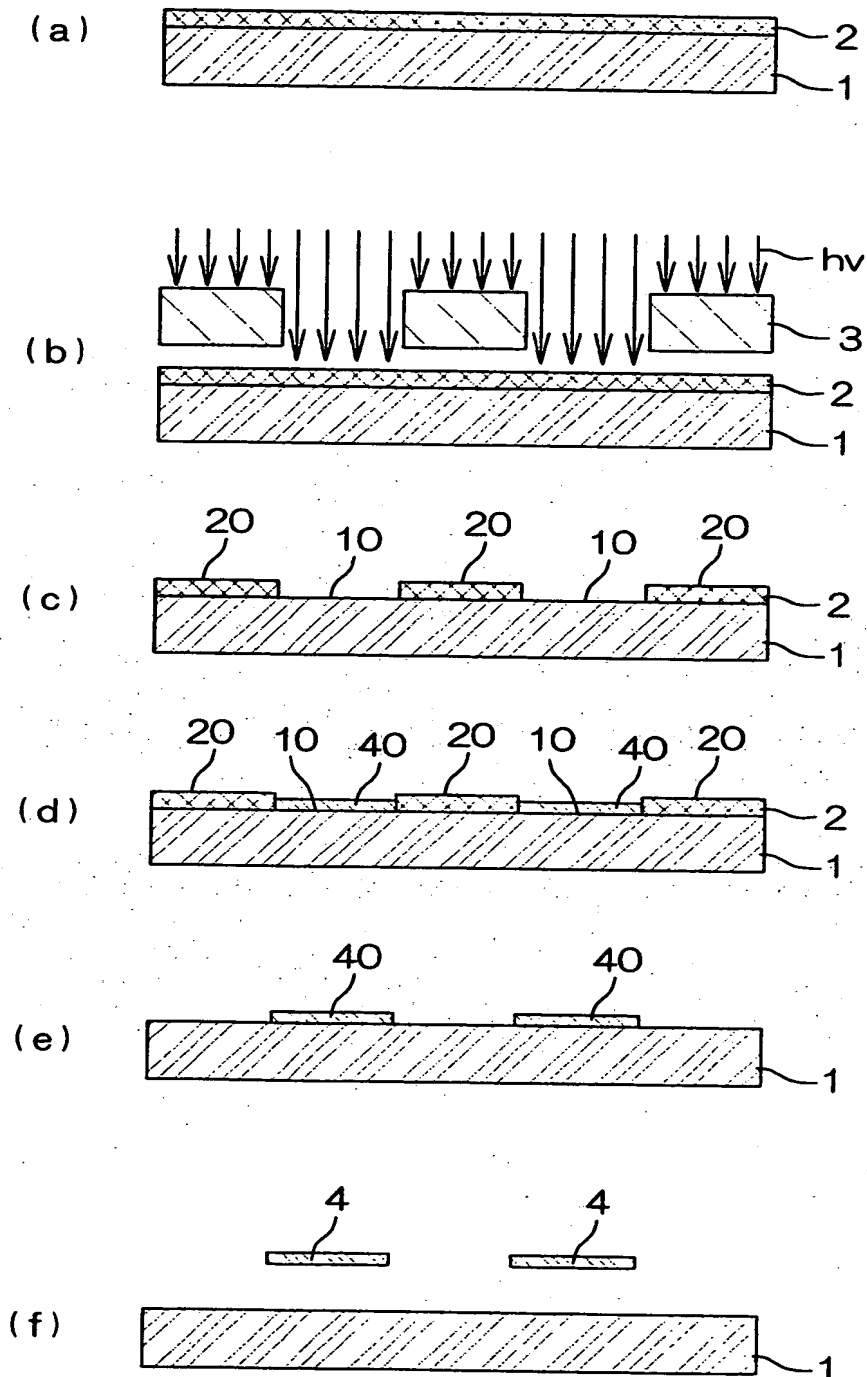
20 絶縁領域

4 磁性体粉末

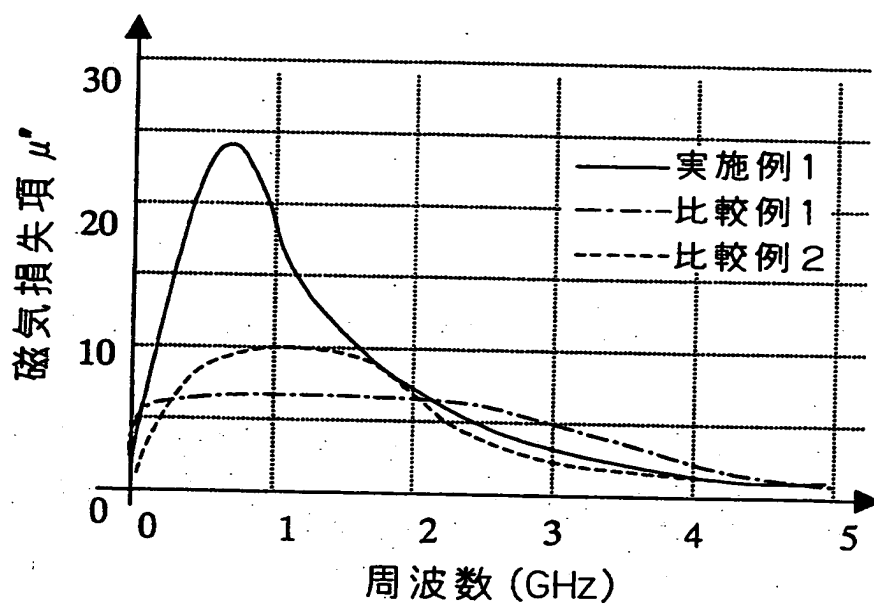
4 0 磁性材料の薄膜

【書類名】 図面

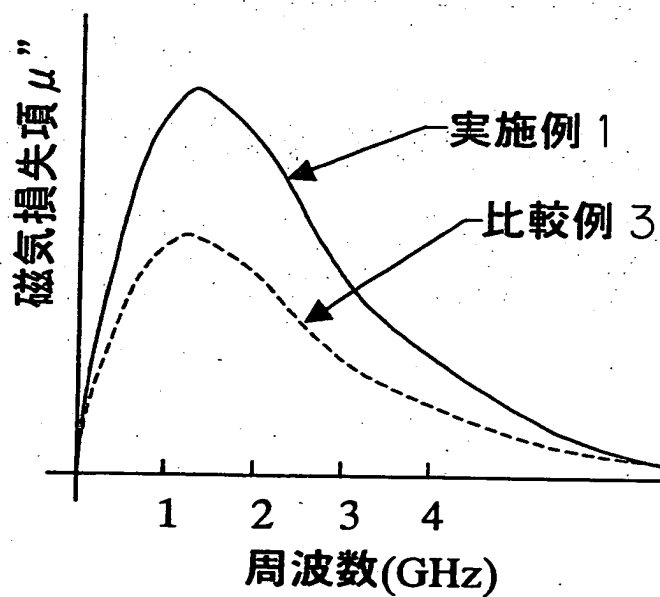
【図1】



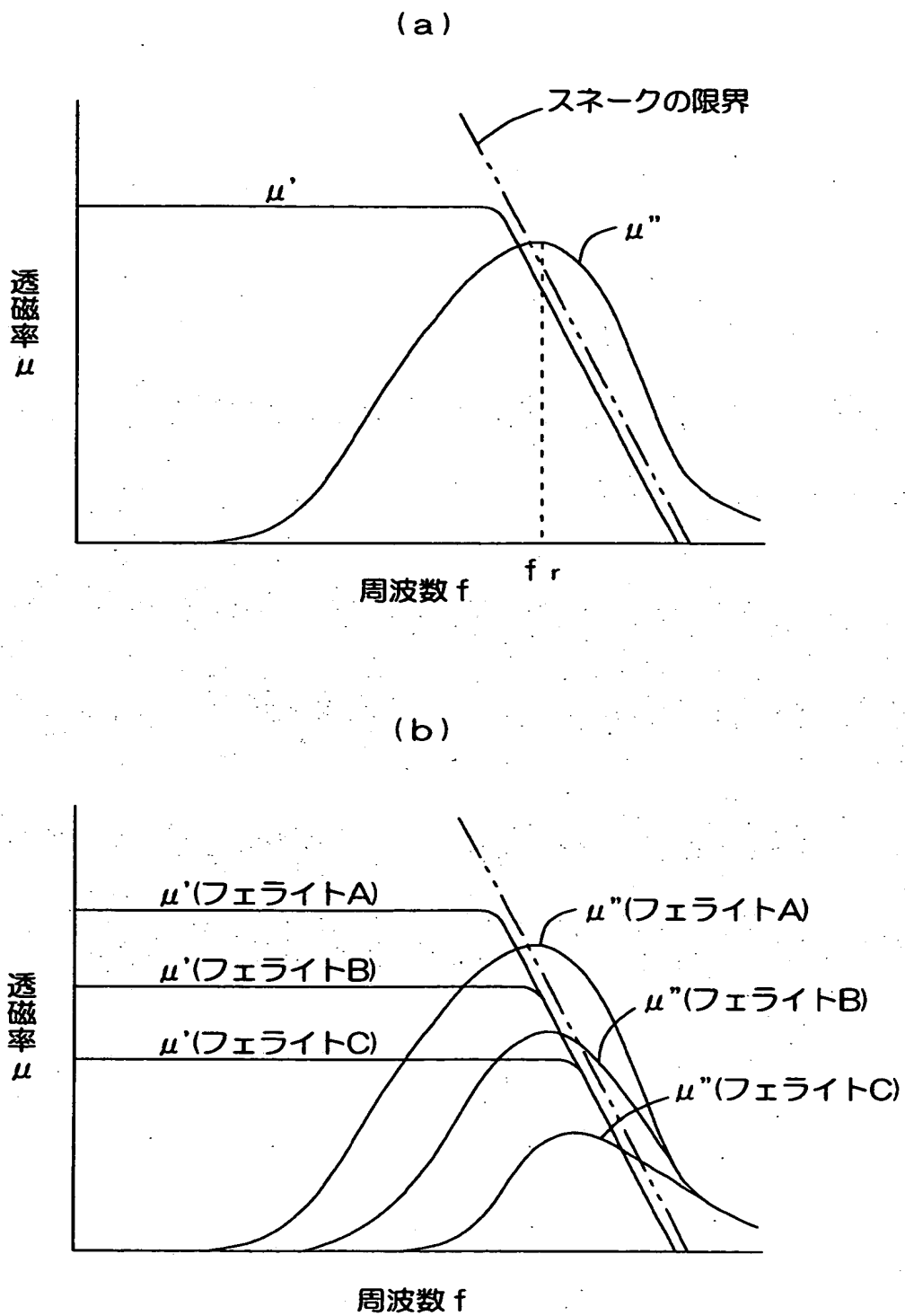
【图2】



【图3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 とくにGHz帯域のような高い周波数帯域で、これまでよりもさらに高い透磁率を示す磁性材料を具現化して、良好な電磁波吸収特性を示す新規な電磁波吸収材料を提供する。

【解決手段】 磁性体粉末4の形状に対応する電極領域10と、その周囲を囲む絶縁領域20とをパターン形成しためっき金型Mを使用して、電気めっきにより、電極領域に選択的に析出させた磁性材料の薄膜40をはく離することで製造した、各粉末間で平面形状と直径が揃った扁平状の磁性体粉末4、または平均結晶粒径が100nm以下である扁平状の磁性体粉末を多数、結合剤としての絶縁性の樹脂中に分散させた。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-375991
受付番号	50101810016
書類名	特許願
担当官	鈴木 紳 9764
作成日	平成 14 年 1 月 28 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002130
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号
【氏名又は名称】	住友電気工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100075155
【住所又は居所】	大阪市中央区南本町 4 丁目 5 番 20 号 住宅金融 公庫・住友生命ビル あい特許事務所
【氏名又は名称】	亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】	100087701
【住所又は居所】	大阪市中央区南本町 4 丁目 5 番 20 号 住宅金融 公庫・住友生命ビル あい特許事務所
【氏名又は名称】	稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】	100101328
【住所又は居所】	大阪市中央区南本町 4 丁目 5 番 20 号 住宅金融 公庫・住友生命ビル あい特許事務所
【氏名又は名称】	川崎 実夫

出願人履歴情報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏 名 住友電気工業株式会社



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社